

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
11 DE 24 33 704 C 3

51 Int. Cl. 3:
C 09 D 5/08

21 Aktenzeichen: P 24 33 704.0-43
22 Anmeldetag: 12. 7. 74
43 Offenlegungstag: 30. 1. 75
44 Bekanntmachungstag: 19. 4. 79
45 Veröffentlichungstag: 21. 5. 81
Patentschrift weicht von Auslegeschrift ab

30 Unionspriorität: 32 33 31
13.07.73 US 379138

73 Patentinhaber:
Amchem Products, Inc., (n.d.Ges.d. Staates Delaware),
Ambler, Pa., US

74 Vertreter:
Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.; Meyer-Roxlau, R., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anw., 8000 München

72 Erfinder:
Faigen, Harry Laurence, Philadelphia, Pa., US

55 Entgegenhaltungen:
DE-OS 21 59 925
DE-OS 18 03 878
AT 1 79 942
AT 2 05 307
FR 12 80 977
FR 12 30 653
US 36 82 713
US 36 82 713
US 35 19 495
US 33 32 794
US 30 53 691
US 30 79 358
US 30 53 691
US 27 58 102

54 Verwendung von Zirkonverbindungen und Polyacrylsäure enthaltenden wäßrigen Dispersionen zur Behandlung von Metallflächen

DE 24 33 704 C 3

DE 24 33 704 C 3

Patentanspruch:

Verwendung einer 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumzirkoncarbonat oder Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO_2 , 0,1 bis 5,0 g/l Polyacrylsäure, deren Alkali- oder Ammoniumsalze oder Polyacrylsäureester enthaltenden wäßrigen Dispersion zur Behandlung von gegebenenfalls einen Phosphat- oder Chromatumschichttragenden Oberflächen von Eisen oder Eisenlegierungen, Zinn oder verzinneten Werkstücken, Zink oder verzinkten Werkstücken, Aluminium oder Legierungen der genannten Metalle, in denen sie vorherrschend sind.

Zum Verbessern der Korrosionsbeständigkeitseigenschaften und der Bindungsqualitäten von Überzügen auf Metalloberflächen ist es allgemein üblich, einen Umwandlungsüberzug, insbesondere einen Phosphat- oder Chromat-Umwandlungsüberzug auf der Metalloberfläche zu bilden. Es ist ferner allgemein üblich, anschließend die überzogene Metalloberfläche zu behandeln, um die Güteeigenschaften des bereits aufgetragenen Überzugs zu verbessern.

Ein schwerwiegender Nachteil bei der Mehrzahl der bekannten Behandlungen besteht in der Toxizität, die den Substanzen, wie sechswertigen Chromverbindungen, Phosphaten und Fluoriden, eigen ist, welche in den Behandlungsmitteln verwendet werden und in den daraus resultierenden Ablagen vorliegen. Eine andere Schwierigkeit tritt bei den Chrom enthaltenden Behandlungsmitteln auf, indem bestimmte Anstrich-, Lack- oder Überzugssysteme abplatzen, leicht abziehbar sind oder Blasen bilden, wenn sie auf Metalloberflächen aufgebracht sind, die damit behandelt worden sind. Dies trifft besonders dann zu, wenn Werkstücke mit komplizierten Formen behandelt werden sollen, wobei sich Rückstände von Chromsalzen in bestimmten Bereichen, wie Spalten, Hohlräumen und Fugen ansammeln.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es daher, neue Behandlungsmittel zur Verfügung zu stellen, die die Korrosionsbeständigkeit und die Bindungseigenschaften des letzten Lack- oder Sikkativanstrichs auf den zu behandelnden Metalloberflächen verstärken und die dennoch nicht so toxisch wie die bekannten Mittel sind.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die Verwendung einer 0,1 bis 3,5 g/l Ammoniumzirkoncarbonat oder Ammoniumfluorozirkonat, berechnet als ZrO_2 , 0,1 bis 5,0 g/l Polyacrylsäure, deren Alkali- oder Ammoniumsalze oder Polyacrylsäureester enthaltenden wäßrigen Dispersion zur Behandlung von gegebenenfalls einen Phosphat- oder Chromatumschichttragenden Oberflächen von Eisen oder Eisenlegierungen, Zinn oder verzinneten Werkstücken, Zink oder verzinkten Werkstücken, Aluminium oder Legierungen der genannten Metalle, in denen sie vorherrschend sind.

Aus dem Stand der Technik sind Mittel bekannt, welche polymere Materialien enthalten, die durch Anwesenheit von Zirkoniumverbindungen unlöslich gemacht werden. Die extrem niedrigen Konzentrationen dieser Materialien, wie sie erfindungsgemäß verwendet werden, werden jedoch in keiner Weise nahegelegt. Erfindungsgemäß wird ein praktisch nicht feststellbarer Überzug auf der Oberfläche ausgebildet,

dessen Anwesenheit nur durch die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit und die ausgezeichneten Überzugseigenschaften der behandelten Oberfläche merklich ist.

Die US-Patentschrift 33 32 794 offenbart die Verwendung von carboxylgruppenfreien, polymeren Zusammensetzungen zum Beschichten und Streichen von verschiedenen nichtmetallischen Grundmaterialien, insbesondere Papier, Textilien und dergleichen unter Ausbildung von makroskopischen Überzügen.

Die US-Patentschrift 27 58 102 beschreibt zwar die Verwendung von Polyacrylsäure als organischem Polymerisat, jedoch ebenfalls zur Ausbildung von makroskopischen Filmen, die in einigen Fällen sogar pigmentiert sein können, und zu deren Herstellung hohe Konzentrationen an Polymerisat und Zirkoniumverbindung eingesetzt werden, insbesondere zum Beschichten von Papier, Pappe oder Holz.

Die US-Patentschrift 30 79 358 betrifft zwar Zusammensetzungen, welche Polyacrylsäurederivate und Zirkoniumverbindungen enthalten, diese Zusammensetzungen sind jedoch Anstrichmittel, in denen die Zirkoniumverbindung als Vernetzungsmittel für das Polymerisat dient, so daß eine dickere Beschichtung gebildet wird.

Die US-Patentschrift 35 19 495 zeigt zwar die Verwendung von Polyacrylsäure als Bestandteil von Chrom, jedoch kein Zirkonium enthaltenden Metallbehandlungslösungen, jedoch ergeben sich hieraus keine Anzeichen dafür, daß die speziellen erfindungsgemäß verwendeten Mittel solche ausgezeichneten Ergebnisse im Hinblick auf die Korrosionsbeständigkeit und die Haftseigenschaften für Anstrichmittel ergeben könnten.

In der DE-OS 21 59 925 wird die Nachbehandlung von zuvor phosphatisierten Metalloberflächen mit einer wäßrigen Lösung einer Zirkoniumverbindung mit einer Konzentration von wenigstens 0,05 g/l (berechnet als ZrO_2) offenbart. Die Zugabe von irgendwelchen polymeren Materialien wird jedoch nicht nahegelegt.

Gemäß der FR-PS 12 80 977 wird zuerst die Bildung des Chromatüberzuges durchgeführt, während in einer zweiten Stufe die bereits vorbeschichtete Oberfläche mit einer Polyvinylacetal und Phosphorsäure oder ein saures Phosphat in einem flüchtigen, organischen Lösungsmittel enthaltenden Lösung behandelt wird. Diese Nachbehandlung ist daher von derjenigen gemäß der Erfindung vollständig verschieden.

Gemäß der US-Patentschrift 36 82 713 wird ein Überzug auf Aluminium, Zink und Eisen aufgebracht, wobei eine Lösung verwendet wird, die ein komplexes Fluorid des Zirkoniums in einer Konzentration von 0,1 bis 15 g/l (berechnet als Metall) wie auch freie Fluoridionen sowie ein Oxidationsmittel enthält. Gegenüber der Erfindung weist diese vorbekannte Arbeitsweise jedoch mehrere Unterschiede auf. Erfindungsgemäß werden Alkalimetall- und Ammoniumzirkoniumcarbonat verwendet, während gemäß der US-PS komplexe Fluoride eingesetzt werden. Darüber hinaus sind bei der vorbekannten Arbeitsweise freie Fluoridionen einerseits und ein Oxidationsmittel andererseits erforderlich, während dies erfindungsgemäß nicht der Fall ist.

Der Unterschied der Arbeitsweisen zeigt sich auch darin, daß vollkommen verschiedene Überzüge erhalten werden.

In der DE-OS 18 03 878 wird die Behandlung eines Metalls mit einer Lösung beschrieben, welche ein Molybdat und ein wasserlösliches, organisches Polymer

res enthält. Diese vorbekannten Lösungen sind zwar ebenfalls frei von sechswertigem Chrom, und erfindungsgemäß werden ebenfalls wasserlösliche Polymere verwendet, jedoch kann aus dieser Vorveröffentlichung nicht auf die Verwendung der speziellen wasserlöslichen Polymere und Zirkoniumverbindungen enthaltenden Lösungen geschlossen werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können entweder zur Bildung eines »Umwandlungs«-Überzugs auf einem blanken Metall oder als eine Spüllösung für eine anschließende Behandlung einer Metalloberfläche verwendet werden, die bereits zuvor einen z. B. Chromat- oder Phosphat-Umwandlungsüberzug erhalten hat.

Der hier verwendete Ausdruck Dispersion erstreckt sich auf Lösungen, Emulsionen, Sole und Suspensionen, allerdings unter der Voraussetzung, daß darin die Zirkoniumverbindung tatsächlich gelöst vorliegt.

Die Menge der polymeren Substanz beträgt vorzugsweise 1,0 bis 2,0 Gewichtsteile je Gewichtsteil Zirkoniumverbindung, berechnet als ZrO_2 .

Der pH-Wert der Mittel nach der Erfindung kann über einen weiten Bereich schwanken. Die besten Ergebnisse werden im allgemeinen erhalten, wenn der Arbeits-pH-Bereich der Mittel bei 6 bis 8 liegt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen können zweckmäßigerweise in einfacher Weise durch Zugabe der Bestandteile zu Wasser hergestellt werden. Um irgendwelche Nachteile im Hinblick auf die Stabilität für eine lange Zeitdauer zu vermeiden, sollte ein wäßriges Konzentrat hergestellt werden, das dann dem Wasser unmittelbar zugesetzt wird, um ein wäßriges gebrauchsfertiges Mittel zu erhalten. Man hat beobachtet, daß unter gewissen Umständen, wenn ein wäßriges Konzentrat zur Bildung des wäßrigen Mittels hergestellt wird, eine Hydrolyse und ein Aussalzen sowohl der Zirkoniumverbindung als auch des Polymerisats eintreten.

In der Mehrzahl der Fälle sind die Zirkoniumverbindung und die polymere Substanz miteinander verträglich: sie verbleiben gleichmäßig über die gesamte wäßrige Phase des Mittels verteilt. Gelegentlich ist es jedoch erwünscht, das Mittel zu rühren, um eine gleichmäßige Dispersion während des Betriebs aufrecht zu erhalten. Vorzugsweise wird die polymere Substanz bereits vor der Zugabe der Zirkoniumverbindung in Lösung oder in der wäßrigen Phase dispergiert. Diese Maßnahme gewährleistet das Vermeiden einer Hydrolyse oder eines Ausfällens der Zirkoniumverbindung in dem hergestellten wäßrigen Bad.

Die Berührungszeit, d. h. die Dauer der Behandlung der Metalloberfläche mit dem Mittel, braucht nur lange genug zu sein, um ein vollständiges Benetzen der Oberfläche zu gewährleisten, was allerdings auch 30 Minuten dauern kann. Gewöhnlich sind jedoch Berührungszeiten der Größenordnung von 1 Sekunde bis 1 Minute ausreichend, und einer der Hauptvorteile bei vorliegender Erfindung besteht darin, daß man einen ausreichenden Schutzüberzug auf der Metalloberfläche bei Anwendung einer Berührungszeit von nur 1 Sekunde erhält.

Das Verfahren vorliegender Erfindung kann am besten bei einer Temperatur von 15 bis 50°C durchgeführt werden. Allerdings bevorzugt man, das Verfahren bei einer Temperatur von 21 bis 37,5°C zu betreiben. Im allgemeinen erfordert eine geringe Änderung bei der Temperatur keine wesentliche Veränderung der Behandlungszeit, der Konzentrationsparameter oder der pH-Einstellung.

Im Verlauf der Arbeitsweise der Bäder tritt eine Erschöpfung an den Bestandteilen bei den Mitteln in etwa dem gleichen Ausmaß auf. Diese Verluste müssen ersetzt werden, indem das Bad innerhalb seiner optimalen Betriebsgrenzen gehalten wird. Das Beschichtungsbad wird innerhalb der vorgeschriebenen Grenzen durch angemessene Zugaben der Bestandteile in den gleichen Anteilen aufrecht erhalten, in denen diese Bestandteile in den Betriebsbädern vorliegen.

Das Beschichtungsverfahren kann durch Anwendung beliebiger Kontaktierungstechniken durchgeführt werden, wie sie auf diesem Gebiet bekannt sind. Das Kontaktieren kann durch Sprüh-, Tauch- oder Fließüberzugstechniken bewirkt werden. Vorzugsweise werden die Mittel jedoch durch übliche Sprühverfahren auf das Metall aufgebracht.

Im Anschluß an die Behandlung nach dem Verfahren vorliegender Erfindung kann die Metalloberfläche gegebenenfalls einer Trockenoperation unterworfen werden. Der bevorzugte Temperaturbereich für ein derartiges Trocknen liegt bei 15 bis 265°C, wobei natürlich die Länge der Trocknungsstufe von der angewendeten Temperatur abhängt.

Sofern ein Trocknen durchgeführt wird, kann ein letzter Aufstrich eines Trockenmittels, z. B. ein Lack, auf die Oberfläche aufgebracht werden, wodurch die Haftfähigkeit in beträchtlichem Maße verbessert wird. Ein derart beschichtetes Metall ist dann in außerordentlichem Maße gegen einen korrodierenden Angriff beständig, z. B. gegen eine Flüssigkeit oder ein Lebensmittel, das in einem aus dem Metall gebildeten Behälter angeordnet ist. Ein besonderer Vorteil bei vorliegender Erfindung besteht darin, daß nach Beendigung des Kontaktierens mit dem wäßrigen Mittel das Metall gegen einen korrodierenden Angriff sogar dann beständig ist, wenn es vor dem Aufbringen des letzten Aufstrichs des Trockenmittels infolge Stillstands des Verarbeitungsverfahrens längere Zeit der Luft ausgesetzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel können auf eine blanke Metalloberfläche aufgebracht werden, die keinen zuvor aufgetragenen Überzug aufweist. Es ist überraschend, daß die Oberfläche ihr ursprüngliches Aussehen beibehält, daß zudem ein Überzug erzeugt wird, der die Haftfestigkeit eines anschließend aufgetragenen letzten Anstrichs eines Trockenmittels oder eines hygienischen Lacks, wie ein Überzug auf Acrylsäurebasis, verbessert, und daß die Oberfläche eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit wiedergibt. Ein nach der hier beschriebenen Weise erzeugter Überzug ist per se außerordentlich vorteilhaft, da er tatsächlich die Korrosionsbeständigkeitseigenschaften bei der Metalloberfläche erhöht. Sollte ein Trockenmittelaufstrich auf die behandelte Oberfläche aufgebracht werden, wird eine unerwartete verbesserte Haftfestigkeit des aufgetragenen Trockenmittelaufstrichs erhalten.

Sofern das erfindungsgemäße Verfahren auf eine blanke Metalloberfläche angewendet wird, wird dies vorzugsweise dann durchgeführt, nachdem die Metalloberfläche erst gereinigt worden ist. Die Reinigungsstufe kann nach üblichen Verfahren durchgeführt werden; z. B. kann ein übliches saures oder alkalisches Reinigungsmittel angewendet werden, dem ein Spülen mit Wasser folgt. Wenn die Oberfläche stark verschmutzt ist, kann in der Reinigungsstufe ein Reinigungsmittelzusatz verwendet werden.

Auf die nach dem Verfahren vorliegender Erfindung

zu behandelnden Metalloberfläche kann selbstverständlich bereits vorher ein Umwandlungsüberzug aufgebracht worden sein, insbesondere ein Chromatüberzug und/oder ein Phosphatüberzug. Der Ausdruck »Chromatüberzug« bedeutet einen Überzug, der aus einem wäßrigen Bad mit einem Gehalt an sechswertigem Chrom, dreiwertigem Chrom und/oder deren Salzen sowie zusätzlichen Bestandteilen, wie Phosphorsäure und Fluoriden, erzeugt worden ist. Der Ausdruck »Phosphatüberzug« bezeichnet einen Überzug, der aus einer wäßrigen Lösung mit einem Gehalt an Phosphorsäure und deren Salzen sowie zusätzlichen Bestandteilen, wie Fluoriden, Molybdaten, Citraten, Nitriten und zahlreichen organischen Beschleunigern, erzeugt worden ist.

Die nachstehende Rezeptur 1 ist ein Beispiel für ein geeignetes trockenes Chromatbeschichtungsmittel, das zu Wasser unter Bildung einer Chromatbeschichtungslösung zugegeben werden kann, die zur Behandlung von Metalloberflächen vor deren Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mitteln angewendet werden kann:

Rezeptur 1	Gewichtsprozent
Chromsäure	33 bis 37
Kaliumfluorozirkonat	15 bis 16
Natriumbifluorid	45 bis 49

Die nachstehende Rezeptur 2 ist ein Beispiel für eine geeignete konzentrierte Chromat-Phosphat-Überzugslösung, die auf die gewünschte Stärke mit einer wäßrigen Fluorwasserstofflösung verdünnt und zur Behandlung von Aluminiumoberflächen unter Bildung eines Chromat-Phosphat-Überzugs darauf vor der Behandlung mit den erfindungsgemäßen Mitteln verwendet werden kann:

Rezeptur 2	Gewichtsprozent
Chromsäure	57 bis 60
Phosphorsäure (75prozentig)	15 bis 16
Wasser	24 bis 26

Die nachstehende Rezeptur 3 ist ein Beispiel für eine geeignete konzentrierte Phosphat-Überzugslösung, die auf die gewünschte Stärke verdünnt und zur Behandlung von Metalloberflächen vor dem In-Berührungbringen mit den erfindungsgemäßen Mitteln angewendet werden kann:

Rezeptur 3	Gewichtsprozent
Phosphorsäure (75prozentig)	2 bis 4
Ammoniumhydroxid (26° Bé)	1 bis 2
Ammoniumbifluorid	0,1 bis 0,8
Ammoniummolybdat	0,1 bis 0,3
Wasser	93 bis 96

Ein überraschendes Merkmal hat man erfindungsgemäß beobachtet, wenn das wäßrige Mittel im Anschluß an eine Behandlung mit der Überzugslösung der vorbeschriebenen Rezeptur 3 angewendet wird. Ein Überzug, der durch Anwendung einer derartigen Überzugslösung auf Aluminiumoberflächen aufgebracht worden ist, neigt dazu, sich zu verfärben, z. B. wenn er

siedendem Wasser ausgesetzt ist. Wenn die Überzüge dieses Typs auf Aluminiumbehältnisse aufgebracht und dann Pasteurisierungsbedingungen oder Pasteurisierungsverfahren unterworfen werden, wie Tauchen in siedendes Wasser bei 120°C und 1 kg/cm², tritt eine unerwünschte Verfärbung auf. Wenn jedoch das Mittel vorliegender Erfindung auf eine bereits einen Phosphat-umwandlungsüberzug der aus einer Lösung der Rezeptur 3 gebildeten Art aufweisende Aluminiumoberfläche aufgebracht wird, kann eine derartige Verfärbung, wenn die Oberfläche den vorgenannten Temperatur- und Druckbedingungen ausgesetzt wird, vermieden werden.

Die Erfindung erstreckt sich natürlich auch auf Metallgegenstände, insbesondere in Form eines Behälters, wenn immer er nach dem Verfahren vorliegender Erfindung einen Überzug erhalten hat.

Die nachstehenden Beispiele und Vergleichsversuche dienen lediglich zur Veranschaulichung und geben Einzelheiten der Mittel und der Verfahren nach vorliegender Erfindung an. Bei allen Beispielen wird das Verfahren bei Raumtemperatur und einer Kontaktierungszeit von annähernd 15 Sekunden durchgeführt.

Bei den Beispielen werden bestimmte, nachstehend erläuterte Vergleichsversuche an typischen Probekörpern durchgeführt.

Rückseitenschlagversuch

Der Rückseitenschlagversuch wird zur Bestimmung der Haftfestigkeitseigenschaften eines auf die überzogene Oberfläche aufgetragenen organischen oder Trockenmittelüberzugs durchgeführt. Dieser Versuch wird für gewöhnlich bei der Prüfung von Anstrichen angewendet. Nachdem die Probekörper mit einem geeigneten Anstrichmittel versehen worden sind, wird bei diesem Versuch die Oberfläche der Probe mit der angestrichenen Seite nach unten gelegt.

Dann wird auf die anstrichfreie Seite eine Kugel von 1,25 cm Durchmesser mit einer zu 28 cm x kg gemessenen Kraft fallengelassen und dadurch die Probekörperoberfläche deformiert. Der Auftreffbereich wird anschließend dem später beschriebenen Klebstreifenversuch unterworfen.

Der Rückseitenschlagversuch kann auch, nachdem die Oberfläche dem nachstehend beschriebenen Tauchversuch unterworfen worden ist, durchgeführt werden.

Tauchversuch

Ausgewählte Probekörper werden dem Tauchversuch unterworfen. Dabei werden die Körper 30 Minuten entweder in entsalztes Wasser oder in eine Lösung von 82°C getaucht, die aus entsalztem Wasser mit einem Gehalt von 1 Volumprozent eines flüssigen Reinigungsmittels besteht. Danach werden die Probekörper aus der Lösung genommen und gespült, dann trockengewischt und dem nachstehend beschriebenen Kreuzschraffierungsversuch unterworfen.

Kreuzschraffierungsversuch

Ein Teil der Muster wird mit dem Kreuzschraffierungswerkzeug beschrieben, das 11 Schneidmesser im jeweiligen Abstand von 1 mm aufweist. Auf diese Weise erhält man 100 Quadrate mit je 1 mm Seitenlänge auf der angestrichenen Oberfläche. Dies wird dadurch erreicht, daß man die Schreibvorrichtung einmal über den zu untersuchenden Bereich und danach ein zweites Mal im rechten Winkel dazu führt. Der kreuzschraffierte

Bereich wird dann dem nachstehend erläuterten Klebstreifenversuch unterworfen.

Klebstreifenversuch

Bei diesem Versuch wird ein Klebstreifen luftblasenfrei und knitterfrei fest auf den betreffenden Teil der Oberfläche aufgebracht. Der Streifen wird 1 Minute auf der Oberfläche belassen und dann entgegen der Aufkleberichtung rasch von der Oberfläche des Probekörpers abgerissen.

Naturversuch

Wird der Klebstreifenversuch auf einem Bereich durchgeführt, der weder dem Rückseitenschlagversuch noch dem Kreuzschraffierungsversuch unterworfen worden ist, wird dies hier als »Naturversuch« bezeichnet.

Hochtemperatur/Druckversuch

Probekörper werden in mit Glas ausgekleidete Druckgefäße eingebracht. Dann wird ein kohlenensäurehaltiges Getränk hineingegossen. Die Gefäße werden verschlossen und einmal 5 Stunden und ein anderes Mal 24 Stunden auf 82°C erwärmt. Alle Probekörper sind zuvor gewogen worden und werden auch hinterher gewogen. Es werden die durchschnittlichen Gewichtsverluste in mg je 929 cm² der Prüfkörper vermerkt, bezogen auf den beobachteten Gewichtsverlust bei den beiden Gruppen von Blechen.

Raumtemperatur-Gewichtsverlust

Beim Raumtemperatur-Gewichtsverlust werden die Prüfkörper nach dem Wiegen bei Raumtemperatur in mit Glas ausgekleideten Gefäßen angeordnet. Dann wird ein kohlenensäurehaltiges Getränk hineingegossen. Die jeweiligen Gruppen der Prüfkörper werden 1, 2, 3, 4, 5 bzw. 7 Tage darin belassen. Am Ende der Versuchsdauer werden die Probekörper gründlich gespült, getrocknet und wieder gewogen.

Nach jedem Versuch werden die Probekörper abgeschätzt und bewertet, wobei das nachstehend erläuterte Bewertungssystem Anwendung findet.

Die Prüfkörper werden hinsichtlich des Anstrichverlustes oder von Anstrichfehlern unter Heranziehung einer Bewertungsskala von 0 bis 10 subjektiv bewertet. Bei dieser Skala bedeutet 0 einen vollständigen Verlust des Anstrichs und der Wert 10 keinerlei Anstrichverlust. Die quantitative Bestimmung wird in den Bereichen bei den Prüfkörpern durchgeführt, die dem Rückseiten-

schlagversuch, dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen worden sind.

Beispiel 1

Herstellung eines Behandlungsmittels

30 ml einer wäßrigen Lösung einer Polyacrylsäure werden zu 3 Liter Wasser gegeben. Dann werden 60 ml einer im Handel erhältlichen Lösung von Ammonium-zirkoniumcarbonat zugegeben, wobei diese Lösung einen pH-Wert von etwa 8,5 hat und 9 Gewichtsprozent Zirkonium, berechnet als ZrO₂, enthält. Die erhaltene Lösung mit meinem Gehalt an Ammonium-zirkoniumcarbonat und Polyacrylsäure weist etwa 2 g/Liter Zirkonium, berechnet als ZrO₂, und etwa 2,75 g/Liter Polyacrylsäure auf. Die Lösung hat einen pH von 7,2.

Beispiel 2

Mit Chromat/Phosphat beschichtetes Aluminium

Bei diesem Beispiel wird etwa 9 cm breites Aluminiumbandmaterial verwendet, das zu 15,24 cm langen Probeblechen verarbeitet worden ist.

Ein Satz Bleche wird 15 Minuten bei 70°C mit einem alkalischen Reinigungsmittel gereinigt, mit Wasser gespült, dann einem üblichen Desoxydierungsverfahren und anschließend einem Chromatierungs-/Phosphatierungsverfahren unter Verwendung einer Lösung nach der vorgenannten Rezeptur 2 zur Herstellung eines Umwandlungsüberzugs auf der Oberfläche unterworfen, wobei der Chromat/Phosphat-Überzug 5 bis 7 mg je 929 cm² beträgt.

Die Versuchsbleche werden dann 15 Sekunden bei Raumtemperatur in eine wäßrige Lösung getaucht, die Polyacrylsäure und Ammonium-zirkoniumcarbonat enthält, wobei die Polyacrylsäurekonzentration 2,7 g/Liter und die Zirkoniumkonzentration 1,8 g/Liter beträgt. Der pH-Wert der wäßrigen Lösung beträgt etwa 7,2. Dann läßt man die Versuchsbleche an der Luft trocknen.

Während ein erster Satz Kontrollbleche lediglich gereinigt und desoxydiert wird, wird ein zweiter Satz Kontrollbleche lediglich gereinigt, desoxydiert und mit der vorgenannten Chromat/Phosphat-Lösung in Berührung gebracht. Alle Versuchsbleche werden dann den verschiedenen, zuvor beschriebenen Versuchsverfahren unterworfen.

Bei allen Blechen werden die Gewichtsverlustversuche bei hohen Temperaturen und Druck sowie bei Raumtemperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

Behandlung	Durchschnittlicher Gewichtsverlust (mg/929 cm ²)							
	Hochtemperatur-/ Druck-Versuch (Std.)		Raumtemperatur-Versuch (Tage)					
	5	24	1	2	3	4	5	7
Kontrollbleche:								
gereinigt und desoxydiert	9,4	16,2	20,9	32,4	36,4	36,4	36,4	36,0
Kontrollbleche:								
gereinigt, desoxydiert und beschichtet mit Chromat/Phosphat	4,0	7,6	6,5	19,4	26,3	30,3	33,0	34,9

Fortsetzung

Behandlung	Durchschnittlicher Gewichtsverlust (mg/929 cm ²)							
	Hochtemperatur-/ Druck-Versuch (Std.)				Raumtemperatur-Versuch (Tage)			
	5	24	1	2	3	4	5	7
Versuchsbleche:								
gereinigt, deoxidiert, beschichtet mit Chromat/Phosphat und behandelt mit einem wäßrigen Mittel mit einem Gehalt an Polyacrylsäure und Ammonium-zirkonium-carbonat	1,1	1,1	0,7	2,2	5,8	6,1	7,2	7,2

Aus den Ergebnissen der Tabelle I ist ersichtlich, daß die in die erfindungsgemäßen Mittel getauchten Versuchsbleche einen überraschenden und unerwarteten Schutz gegenüber den Kontrollblechen hinsichtlich des Gewichtsverlustes aufweisen, wenn alle Probekörper dem korrodierenden Einfluß eines kohlensäurehaltigen Getränks ausgesetzt sind.

Beispiel 3

Überziehen von blankem Aluminium

Bei diesem Beispiel werden 7,62 cm breite Probestücke aus Aluminiumdosenmaterial verwendet, die in 15,24 cm lange Bleche geschnitten und 1 Minute bei 76,5°C in einem sauren Reinigungsmittel gereinigt worden sind.

Erste Kontrolle

Vier Sätze von Kontrollblechen werden in vier verschiedene Zirkoniumacetat-Bäder getaucht, wobei die Bäder Zirkoniumkonzentrationen von 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 g/Liter, berechnet als ZrO₂, aufweisen.

Zweite Kontrolle

Vier Sätze von Kontrollblechen werden in verschiedene Ammonium-zirkonium-carbonat-Lösungen mit Zirkoniumkonzentrationen von 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 g/Liter, berechnet als ZrO₂, getaucht.

Versuchsbleche

Die Versuchsbleche werden mit verschiedenen wäßrigen Lösungen mit einem Gehalt an Ammonium-zirkonium-carbonat und Polyacrylsäure behandelt. Vier Sätze der Versuchsbleche werden für vier wäßrige Mittel mit Zirkoniumkonzentrationen von 0,5, 1,0, 1,5 und 2,0 g/Liter und Polyacrylsäurekonzentrationen von 0,7, 1,4, 2,1 und 2,8 g/Liter verwendet.

Alle Probekörper werden dann mit einem weißen Anstrichstoff auf Acrylbasis angestrichen und dem Reinigungs-Nach-Versuch unterworfen. Im Anschluß daran werden die Bleche dem Rückseitenschlagversuch, dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Behandlung	Rückseiten-schlagversuch	Kreuzschraffierungsversuch	Naturversuch
Zirkoniumacetat-Lösung			
Zr-Konzentration (als ZrO ₂)			
0,5 g/Liter	0	0	0
1,0 g/Liter	0	2	0
1,5 g/Liter	0	0	0
2,0 g/Liter	0	0	0
Ammonium-zirkonium-carbonat-Lösung			
Zr-Konzentration (als ZrO ₂)			
0,5 g/Liter	2	1	0
1,0 g/Liter	5	0	0
1,5 g/Liter	5	4	10
2,0 g/Liter	5	6	10
Ammonium-zirkonium-carbonat + Polyacrylsäure			
Zr-Konzentration (als ZrO ₂)			
Polyacrylsäure-Konzentration			
0,5 g/Liter	7	9,5	10
1,0 g/Liter	8	9,5	10
1,5 g/Liter	9	9,0	10
2,0 g/Liter	7	10,0	10

Man beobachtet, daß die Mittel mit Ammonium-zirkoniumcarbonat und Polyacrylsäure bei den Versuchen hervorragende Ergebnisse im Vergleich zu den Kontrollproben geben.

Beispiel 4

Überziehen von blankem Aluminium

Das Verfahren des Beispiels 3 wird wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß die anschließend verwendete Farbe ein Lack auf Vinylbasis ist. Alle Bleche werden dann dem Reinigungs-Tauch-Versuch und danach dem

Rückseitenschlagversuch, dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III

Behandlung	Rückseiten- schlagversuch	Kreuzschraffie- rungsversuch	Natur- versuch	
Zirkoniumacetat-Lösung				
Zr-Konzentration (als ZrO ₂)				
0,5 g/Liter	10	6	10	
1,0 g/Liter	10	1	10	
1,5 g/Liter	10	1	7	
2,0 g/Liter	10	0	0	
Ammonium-zirkonium-carbonat-Lösung				
Zr-Konzentration (als ZrO ₂)				
0,5 g/Liter	10	8	10	
1,0 g/Liter	10	4	10	
1,5 g/Liter	10	4	10	
2,0 g/Liter	10	4	10	
Ammonium-zirkonium-carbonat + Polyacrylsäure				
Zr-Konzentration (als ZrO ₂)	Polyacrylsäure- Konzentration			
0,5 g/Liter	0,7 g/Liter	10	2	10
1,0 g/Liter	1,4 g/Liter	10	6	10
1,5 g/Liter	2,1 g/Liter	10	9,8	10
2,0 g/Liter	2,8 g/Liter	10	10	10

Beispiel 5

Überziehen von blankem Aluminium

Das Verfahren des Beispiels 3 wird wiederholt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Versuchsbleche 30 Minuten bei 82°C einem Tauchversuch in entsalztem Wasser anstelle des Reinigungs-Tauch-Versuchs unterworfen

werden, bevor sie dem Rückseitenschlagversuch, dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterzogen werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

Behandlung	Rückseiten-schlagversuch	Kreuzschraffie-rungsversuch	Natur-versuch
Zirkoniumacetat-Lösung			
Zr-Konzentration (als ZrO_2)			
0,5 g/Liter	7	8	8
1,0 g/Liter	3	0	0
1,5 g/Liter	5	1	0
2,0 g/Liter	5	0	0

Fortsetzung

Behandlung		Rückseiten- schlagversuch	Kreuzschraffie- rungsversuch	Natur- versuch
Ammonium-zirkonium-carbonat-Lösung				
Zr-Konzentration (als ZrO_2)				
0,5 g/Liter		9,5	9,9	10
1,0 g/Liter		9,0	8,0	8
1,5 g/Liter		7,0	10,0	10
2,0 g/Liter		6,0	10,0	10
Ammonium-zirkonium-carbonat + Polyacrylsäure				
Zr-Konzentration (als ZrO_2)	Polyacrylsäure- Konzentration			
0,5 g/Liter	0,7 g/Liter	9,9	10	10
1,0 g/Liter	1,4 g/Liter	9,9	10	10
1,5 g/Liter	2,1 g/Liter	8,5	10	10
2,0 g/Liter	2,8 g/Liter	8,5	10	10

Beispiel 6

Beschichten von phosphatiertem Aluminium

Bei diesem Beispiel werden $7,62 \times 15,24$ cm große Bleche aus Aluminiumbüchsenmaterial verwendet. Die Probekörper werden 15 Minuten bei $71^\circ C$ in ein alkalisches Reinigungsmittel getaucht, dann gespült und deoxidiert und danach einem Phosphatierungsverfahren unterworfen, so daß ein Phosphat-Umwandlungsüberzug auf der Oberfläche entsteht. Als Phosphatierungslösung wird eine Lösung entsprechend der vorgenannten Rezeptur 3 bei den Prüfkörpern angewendet.

Nach dem Aufbringen des Phosphatüberzugs werden zwei Sätze der Versuchsbleche mit zwei verschiedenen wäßrigen Mitteln behandelt, die Ammonium-zirkoniumcarbonat und Polyacrylsäure enthalten, wobei die

Zirkoniumkonzentrationen einmal 1,0 g/Liter und zum anderen 2,0 g/Liter und die Polyacrylsäure-Konzentration einmal 1,4 g/Liter und zum anderen 2,8 g/Liter betragen.

Ein Satz Kontrollbleche wird lediglich gereinigt, gespült, deoxidiert und phosphatiert.

Ein zweiter Satz Kontrollbleche wird in ähnlicher Weise behandelt, doch wird ein Teil mit einer 0,3 g/Liter enthaltenden Zirkoniumacetatlösung und der andere Teil mit einer 0,9 g/Liter enthaltenden Zirkoniumacetatlösung behandelt.

Alle Bleche werden dann mit einem weißen Anstrichmittel auf Acrylbasis angestrichen, einem Reinigungs-Tauch-Versuch unterworfen und danach dem Rückseitenschlagversuch, dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterzogen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle V angegeben.

Tabelle V

Behandlung		Rückseiten- schlagversuch	Kreuzschraffie- rungsversuch	Natur- versuch
Phosphat-Überzug (Kontrolle)				
		0	0	0
Phosphat-Überzug + Zirkoniumacetat-Lösung (Kontrolle)				
Zr-Konzentration (als ZrO_2)				
0,3 g/Liter		0	0	0
0,9 g/Liter		0	0	0
Phosphat-Überzug Ammonium-zirkoniumcarbonat und Polyacrylsäure				
Zr-Konzentration (als ZrO_2)	Polyacrylsäure- Konzentration			
1,0 g/Liter	1,4 g/Liter	10,0	8	10
2,0 g/Liter	2,8 g/Liter	9,5	6	10

Beispiel 7

Überziehen von blankem Aluminium

Bei diesem Beispiel werden $7,62 \times 15,24$ cm große Versuchsbleche aus Aluminium verwendet. Die Bleche werden 1 Minute bei 82°C in einer sauren Reinigungslösung gereinigt. Dann werden die Bleche in einzelne Gruppen unterteilt, von denen jeweils eine einer Sprühbehandlung mit einer der nachstehenden wäßrigen Lösungen unterworfen wird:

- (a) Polyacrylsäure.
- (b) Ammonium-zirkoniumcarbonat.
- (c) Ammonium-fluorozirkonat.
- (d) wäßriges Mittel mit einem Gehalt an Polyacrylsäure und Ammonium-zirkoniumcarbonat und
- (e) wäßriges Mittel mit einem Gehalt an Polyacrylsäure und Ammonium-fluorozirkonat.

Die Konzentrationen der einzelnen Bestandteile in den betreffenden Mitteln sind in der nachstehenden Tabelle VI angegeben.

Die Bleche werden dann bei Raumtemperatur getrocknet und die getrockneten Bleche mit einem Außenanstrichmittel auf Acrylbasis behandelt. Ein zusätzlicher Satz von Kontrollblechen wird lediglich gereinigt und angestrichen.

Danach werden alle Bleche einem Reinigungs-Tauch-Versuch und im Anschluß daran dem Rückseitenschlagversuch, dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen. Alle Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Behandlung	Rückseiten-schlagversuch	Kreuzschraffierungsversuch	Naturversuch
Lösung (a)			
1) 0,7 g/l Polyacrylsäure		9,5	9,5
2) 2,1 g/l Polyacrylsäure	9,5	1,0	7,0
Lösung (b)			
1) 0,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	8,0	10,0	10,0
2) 1,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	5,0	9,0	10,0
Lösung (c)			
1) 0,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	8,0	0	7,0
2) 1,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	6,0	10,0	10,0
Lösung (d)			
1) 0,7 g/l Polyacrylsäure und 0,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	10,0	10,0	10,0
2) 2,1 g/l Polyacrylsäure und 1,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	10,0	10,0	10,0
Lösung (e)			
1) 0,7 g/l Polyacrylsäure und 0,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	10,0	10,0	10,0
2) 2,1 g/l Polyacrylsäure und 1,5 g/l Zirkonium (als ZrO_2)	9,8	10,0	10,0
Kontrolle			
gereinigt und angestrichen	4,0	0	0

Beispiel 8

Beschichten von phosphatiertem Aluminium

Bei diesem Verfahren werden $7,62 \times 10,16$ cm große Versuchsbleche aus Aluminium eingesetzt. Die Bleche werden 1 Minute bei 82°C mit einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und mit Wasser gespült. Zu Gruppen zusammengestellte Bleche werden verschie-

denen Phosphatierungsverfahren unterworfen, wobei ein Phosphatumschichtüberzug auf ihren Oberflächen erzeugt wird. Es werden folgende Phosphatierungslösungen auf die Gruppen von Blechen zur Einwirkung gebracht:

Versuchs- ansatz	Phosphorsäure 75prozentig g/l	Ammonium- bifluorid g/l	Natrium- molybdat g/l
a	9,8	1,14	0,1
b	1,2	0,29	0,1
c	3,5	0,57	0,1
d	7,0	0,86	0,1
e	1,2	0,29	0,1
f	3,5	0,29	0,1

Nach dem Beschichten jeder Gruppe dieser Bleche mit den vorgenannten besonderen Phosphatierungs-lösungen, werden die Versuchsbleche jeder Gruppe mit einem wäßrigen Mittel in Berührung gebracht, das 1,8 g/l Ammonium-zirkoniumcarbonat, berechnet als ZrO_2 , und 2,73 g/l Polyacrylsäure enthält. Ein zweiter Satz jeder Gruppe von beschichteten Blechen wird mit

entsalztem Wasser gespült und anschließend keiner weiteren Behandlung unterworfen. Jeder Satz Bleche wird danach mit einem weißen Außenanstrichmittel auf Acrylbasis angestrichen. Die gestrichenen Bleche werden dann den nachstehenden Versuchen unterworfen:

Versuchskombination I:

Wassertauchversuch und danach Kreuzschraffierungsversuch;

Versuchskombination II:

Reinigungstauchversuch und danach Kreuzschraffierungsversuch.

In der nachstehenden Tabelle VII sind die Ergebnisse dieser Versuche aufgeführt. Die Proben werden hinsichtlich ihres Farbstoffverlustes qualitativ bewertet. Dabei bedeutet »kein« keinen Farbstoffverlust, »etwas« einen geringen oder mäßigen Farbstoffverlust und »stark« einen starken oder vollständigen Farbstoffverlust.

Tabelle VII

Versuchs- ansatz	Zirkonium + Polyacrylsäure		Kontrolle (entsalztes Wasser)	
	Versuchs- kombination I	Versuchs- kombination II	Versuchs- kombination I	Versuchs- kombination II
a	kein	etwas	stark	stark
b	kein	kein	kein	stark
c	kein	kein	stark	stark
d	kein	kein	kein	stark
e	kein	kein	kein	etwas
f	kein	stark	stark	stark

Beispiel 9

Beschichten von blankem verzinnem Stahl

Bei diesem Verfahren werden $5,1 \times 10,2$ cm große verzinnete Stahlbleche verwendet. Die Bleche werden 1 Minute bei $77^\circ C$ mit einer alkalischen Reinigungslösung gereinigt und gespült. Zwei Sätze Bleche werden dann mit zwei verschiedenen wäßrigen Mitteln behandelt, die erstens Ammonium-zirkoniumcarbonat in Konzentrationen von 0,5 bzw. 1,5 g/l und zweites Polyacrylsäure in Konzentrationen von 0,7 bzw. 2,1 g/l enthalten. Danach werden die Bleche 1 Minute bei $205^\circ C$ getrocknet. Ein

dritter Satz Bleche wird lediglich gereinigt, gespült und getrocknet.

Danach werden alle Bleche mit einer weißen Anstrichfarbe auf Acrylbasis gestrichen und dann dem Reinigungs-Tauch-Versuch und anschließend dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII angegeben.

Tabelle VIII

Behandlung	Kreuz- schraff- ierungs- versuch	Natur- versuch
Kontrolle	0	0
Ammonium-zirkonium- carbonat und Polyacrylsäure		
Zirkonium- Konzentration		
Polyacrylsäure- konzentration		
(als ZrO_2)		
0,5 g/l	10	9
1,5 g/l	10	9

Beispiel 10

Beschichten von blankem Aluminium

Bei diesem Beispiel werden 7,62 x 15,24 cm große Versuchsbleche aus Aluminium verwendet.

Die Bleche werden 1 Minute bei 82°C mit einem sauren Reinigungsmittel gereinigt und gespült.

Einige Bleche werden 15 Sekunden bei Raumtemperatur in verschiedene wäßrige Mittel getaucht, die 2,0 g/l Ammonium-zirkoniumcarbonat, berechnet als ZrO_2 , und 2,0 g/l eines der in der nachstehenden Tabelle IX aufgezählten Polymerisate enthalten. Andere Versuchsbleche werden 15 Sekunden bei Raumtemperatur in einen zweiten Satz von Mitteln getaucht, die 1,0 g/l Ammonium-zirkoniumcarbonat, berechnet als ZrO_2 , und 1,0 g/l eines der in der nachstehenden Tabelle X aufgeführten Polymerisate enthalten, während der Kontrollsatz lediglich gereinigt wird.

Alle Bleche werden dann 1 Minute bei 205°C getrocknet, mit meinem weißen Anstrichmittel auf Acrylbasis angestrichen und dann dem Wassertauchversuch und anschließend dem Rückseitenschlagversuch, dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen. Die Ergebnisse sind aus den Tabelle IX und X ersichtlich.

Tabelle IX

2 g/l Ammonium-zirkoniumcarbonat + 2,0 g/l Polymerisat	Rück-seiten-schlag-versuch	Kreuz-schraff-ierungs-versuch	Natur-ver-such
Kontrolle	0	0	0
Polyacrylsäure	10	10	10
Polyacrylsäure	9	2	6
Ammonium-polyacrylat	4	10	10

Tabelle X

1 g/l Ammonium-zirkoniumcarbonat + 1 g/l Polymerisat	Rück-seiten-schlag-versuch	Kreuz-schraff-ierungs-versuch	Natur-ver-such
Kontrolle	0	0	0
Polyacrylsäure	10	10	10

Beispiel 11

Beschichten von blankem Stahl

Bei diesem Beispiel werden 5,1 x 10,2 cm große Stahlbleche verwendet, die 1 Minute bei 77°C mit einem

alkalischen Reinigungsmittel gereinigt und dann gespült werden. Die Versuchsbleche werden mit meinem wäßrigen Mittel behandelt, das 1,0 g/l Ammonium-zirkoniumcarbonat, berechnet als ZrO_2 , und 1,0 g/l Polyacrylsäure enthält, und danach 1 Minute bei 205°C getrocknet. Ein Satz Kontrollbleche wird nur gereinigt und getrocknet. Alle Bleche werden anschließend mit einem weißen Anstrichmittel auf Acrylbasis gestrichen und dann zuerst dem Reinigungs-Tauch-Versuch und sodann dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle XI angegeben.

Tabelle XI

Behandlung	Kreuzschraff-ierungs-versuch	Natur-ver-such
Ammonium-zirkoniumcarbonat + Polyacrylsäure	9,0	9,5
Kontrolle	0	0

Beispiel 12

Beschichten von blankem Zink

Bei diesem Beispiel werden 5,1 x 10,2 cm große verzinkte Stahlbleche verwendet, die 1 Minute bei 77°C mit einem alkalischen Reinigungsmittel gereinigt und dann gespült werden. Die Versuchsbleche werden mit einem wäßrigen Mittel behandelt, das 1,0 g/l Ammonium-zirkoniumcarbonat, berechnet als ZrO_2 , und 1,0 g/l Polyacrylsäure enthält, und danach 1 Minute bei 205°C getrocknet. Ein Satz Kontrollbleche wird nur mit dem alkalischen Reinigungsmittel gereinigt, gespült und getrocknet. Alle Bleche werden anschließend mit einem weißen Anstrichmittel auf Acrylbasis gestrichen und dann zuerst dem Reinigungs-Tauch-Versuch und sodann dem Kreuzschraffierungsversuch und dem Naturversuch unterworfen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XII angegeben.

Tabelle XII

Behandlung	Kreuzschraff-ierungs-versuch	Natur-ver-such
Ammonium-zirkoniumcarbonat + Polyacrylsäure	10	10
Kontrolle	2	4